

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-023687

(43)Date of publication of application : 26.01.2001

(51)Int.Cl. H01M 10/40

(21)Application number : 11-196532

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 09.07.1999

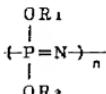
(72)Inventor : SAM FUI
TOMITA TAKASHI
SEGAWA TAKESHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make a nonaqueous electrolyte flame retardant and to enhance cycle characteristics.

SOLUTION: The nonaqueous electrolyte battery has a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte, and the electrolyte contains a phosphazene or a radical polymerization inhibitor represented by the formula. In the formula, R₁, R₂ represent a straight-chain or branched alkyl group substituted with elements other than a hydrogen atom or non-substituted, or a cyclic saturated alkyl group substituted with elements other than a hydrogen atom or non-substituted, or a substituted or non-substituted alkylene group or alkylene oxide group, and (n) is an integer of 1-100.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-23687

(P2001-23687A)

(43)公開日 平成13年1月26日(2001.1.26)

(51)Int.Cl.⁷
H 0 1 M 10/40

識別記号

F 1
H 0 1 M 10/40

7-73-ト⁷(参考)
A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数14 O.L (全13頁)

(21)出願番号 特願平11-196532

(71)出願人 000002185

ソニーフジ通株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(22)出願日 平成11年7月9日(1999.7.9)

(72)発明者 サム フイ

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニーフジ通株式会社内

(72)発明者 富田 尚

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニーフジ通株式会社内

(74)代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

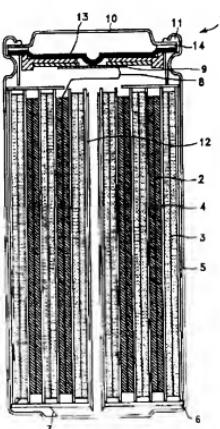
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質電池

(57)【要約】

【課題】 非水電解質を難燃化するとともに、サイクル特性を向上させる。

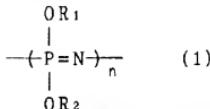
【解決手段】 正極と、負極と、非水電解質とを有し、非水電解質が、ホスマゼン化合物又はラジカル重合禁止剤を含有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活性物質を有する正極と、
上記正極と対向して配され、負極活性物質を有する負極と、
上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質とを
備え、
上記非水電解質は、一般式(1)で表されるホスファゼン
化合物又はラシカル重合禁止剤を含有することを特徴と
する非水電解質電池。

【化1】



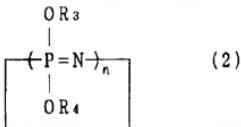
(式中、R₁、R₂は、水素原子以外の元素で置換又は非置換の直鎖又は分岐のアルキル基、又は、水素原子以外の元素で置換又は非置換の環状飽和アルキル基、又は、置換又は非置換のアルキレン基、アルキレンオキサイド基である。また、nは1以上で100までの整数である。)

【請求項2】 上記一般式(1)で表されるホスファゼン化合物は、置換基R₁及びR₂が、少なくとも一部がフッ素元素で置換されてなる炭素数1～10の直鎖又は分岐のアルキル基であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項3】 上記ホスファゼン化合物は、一般式

(2)で表される環状ホスファゼン化合物を含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【化2】



(式中、R₃、R₄は、水素原子以外の元素で置換又は非置換の直鎖又は分岐のアルキル基、又は、水素原子以外の元素で置換又は非置換した環状飽和アルキル基、又は、置換又は非置換のアルキレン基、アルキレンオキサイド基である。また、nは3～10までの整数である。)

【請求項4】 上記一般式(2)で表される環状ホスファゼン化合物は、置換基R₁及びR₂が、炭素数1～10の群から選択される直鎖又は分岐のアルキル基であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項5】 上記一般式(2)で表される環状ホスファゼン化合物は、置換基R₁及びR₂が、少なくとも一部がフッ素元素で置換されてなる炭素数1～10の直鎖又は分岐のアルキル基であることを特徴とする請求項1記

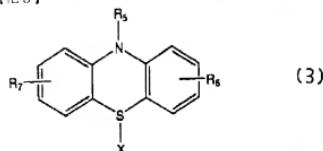
板の非水電解質電池

【請求項6】 上記ラシカル重合禁止剤は、電池内で発生したラシカルと容易に反応して安定したラシカルを生じるものを含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項7】 上記ラジカル重合禁止剤は、窒素と硫黄とを含有する複素環化合物であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項8】 上記窒素と硫黄とを含有する複素環化合物は、一般式(3)で表されるフェノチアジン化合物であることを特徴とする請求項7記載の非水電解質電池。

【化3】



(式中、R₅、R₆、R₇は、水素原子、置換又は非置換の直鎖又は分岐のアルキル基、水素原子以外の元素で置換又は非置換の環状飽和アルキル基、置換又は非置換アルキレン基である。また、Xは存在しないか又は1～2整数の酸素原子である。)

【請求項9】 上記一般式(3)で表されるフェノチアジン化合物は、R₅乃至R₇が水素原子であるフェノチアジン、R₅がメチル基であり、R₆及びR₇が水素原子である1,0-メチルフェノチアジン、R₅及びR₆が水素原子で、R₇がトリフルオロメチルである2-トリフルオロメチルフェノチアジンのいずれかであることを特徴とする請求項7記載の非水電解質電池。

【請求項10】 上記正極は、リチウムと遷移金属との複合化物を含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項11】 上記負極は、リチウムをドープ及び又は脱ドープできる材料を含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項12】 上記リチウムをドープ及び又は脱ドープできる材料が、炭素材料であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項13】 上記非水電解質が、非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解質であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項14】 上記非水電解質が、導電性高分子化合物と界面活性剤を含有するブル共電解質であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質電池に関する

[0 0 0 2]

【従来の技術】近年、カメラ一体型ビデオテープレコーダ、携帯電話、携帯用コンピュータ等のポータブル電子機器が多く登場し、その小型軽量化が小回りしている。そしてこれらの電子機器のボーラブル電池となる電池、特に「次電池」について、エネルギー密度向上をさための研究がなされている。次電池の中でもリチウムイオン電池は、従来の水銀充放電池を用いた三次電池である鉛電池、ニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度が得られるため、期待が大きく、研究開発が活発に進められている。

【0003】リチウム電池又はリチウムイオン電池に使用する非水電解液としては、炭酸プロピレンや炭酸ジエチル等の炭酸エーテル系非水溶媒に、電解質としてLiPF₆を溶解させたものが、比較的導電率も高く、電圧的にも安定である点から広く用いられている。これらの非水電解液を用いた電池のうち、リチウムイオン二次電池は、金属リチウムを用いた電池と比較して安全性が高いことが知られている。

[0 0 0 4]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、今後、電池の大幅なエネルギー密度の向上や大型化を考えた場合、一段と安全性を向上させる技術が重要となると考えられる。ここで用いている電解液は非水系、つまり有機溶媒系であり、可燃性である。従って、電池から電解液が漏れ出することはほとんどありえないが、何らかの原因で漏液してしまった場合を考えると、難燃性であるほうがより好ましい。

〔0005〕そこで、電解液を難燃化するため、非水溶媒にリン酸エスチル化合物を含有させることができると提案されている。しかし、リン酸エスチル化合物は電気化学的には比較的安定であるにも関わらず、正極又は負極に用いられている材料の酸化性や還元力が非常に強いために、リン酸エスチル化合物と、正極又は負極に用いられている材料とが反応してしまう。この反応による反応生成物が電極表面に被膜となって成長し、この被膜により電池のインピーダンスが増加してしまう。その結果、特に大きな電流で放電したときに電圧降下が大きくなり、サイクル特性も悪くなるという問題が生じる。特に非水溶媒中のリン酸エスチル化合物の含有量が3.0重量%以上の場合はサイクル特性の劣化が大きくなるという問題があつた。

【0006】また、上記のリチウムイオン二次電池は、正極が高電位となる充電末期又は過充電時に、非水電解液の溶媒が分解し、その分解生成物（重合物など）が電極上に付着し、その結果、保存後の内部インヒビタムが上昇して、放電特性が低下し、さらに充放電サイクルに低下を示す。この問題を解決する。

【0007】上述の溶媒の分解を抑制して、保存特性及び放電特性の向上を図るために、側鎖は元ト

ラビド: フラン、1、3-シオキラン等の構造における水素原子の一部をアルキル基等で置換して、2-メチルテトヒドロフラン、4-メチル-1、3-シオキソラン等として安定化させる試みが行われている (11) Goldman, R. M., Monk, J. H. Young, and V. R. Koch, *J. Electroanal. Chem.*, **122**, 11461 (1980).

【0008】また、特開平7-3207779号公報では、溶媒の分解を抑制するために、メチルフェニルスルフィド、ジフェニルスルフィド、チャントレン等のスルフィド化合物を電解液中に添加することが提案されている。しかし、特に高温保存下では、抑制する効果が十分に得られないのが現状である。

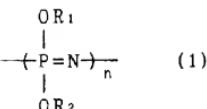
【0009】本発明は、上述したような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、非水電解質に用いられる非水溶媒を難燃化するとともに、電池のサイクル特性を向上させた非水電解質電池を提供することを目的とする。

{0010}

【課題を解決するための手段】本発明の非水電解質電池は、正極活性物質を有する正極と、上記正極と対向して配置され、負極活性物質を有する負極と、上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質とを備え、上記非水電解質は、一般式（1）で表されるホスファゼン化合物又はラジカル性化合物を含有することを特徴とする。

100111

1604



【0012】(式中、 R_1 、 R_2 は、水素原子以外の元素で置換又は非置換の直鎖又は分歧のアルキル基、又は、水素原子以外の元素で置換又は非置換の環状飽和アルキル基、又は、置換又は非置換のアルキレン基、アルキレンオキサイド基である。また、nは1以上で100までの整数である。)

【0013】上述したような本発明に係る非水電解質電池では、非水電解質が、上記一般式（1）で表されるホスファゼン化合物又はラジカル重合禁止剤を含有しているので、非水電解質が難燃化されるほか、高温保存下における電池自ら特性を回復する。

100141

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0015】図1は、本発明の非水電解質電池の一構成例を示す断面図である。この非水電解質電池1は、正極1-2と、正極1-2の負極3-2と、セパレーター4を介して着状態で巻回された巻体5が、電池缶6に内蔵され構成されている。

有する正極合剤を集電体上に塗布、乾燥することにより作製される。集電体には例えばアルミニウム箔等の金属箔が用いられる。

【0017】正極合物質には、目的とする電池の種類に応じて金属性化物、金属硫化物又は特定の高分子を用いることができる。

【0018】例えば、リチウム一次電池を構成する場合、正極合物質としては、 $TiS_x, MnO_2, 黒鉛, FeS_x$ 等を使用することができる。また、リチウム一次電池を構成する場合、正極合物質としては、 $TiS_x, MoS_x, NbS_x, V_2O_5$ 等の金属硫化物あるいは酸化物を使用することができる。また、 LiM_xO_2 (式中 M は一種以上の遷移金属を表し、 x は電池の充放電状態によって異なり、通常 0.5 以上、 1.0 以下である。) を主体とするリチウム複合酸化物等を使用することができる。このリチウム複合酸化物を構成する遷移金属Mとしては、 Co, Ni, Mn 等が好ましい。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては $LiCoO_2, LiNiO_2, LiNi_xCo_1-xO_2$ (式中、 $0 < y < 1$ である。)、 $LiMn_2O_4$ 等を挙げることができる。これらのリチウム複合酸化物は、高電圧を発生でき、エネルギー密度に優れた正極合物質となる。正極2には、これらの正極合物質の複数種をあわせて使用してもよい。

【0019】また、上記正極合剤の結着剤としては、通常、電池の正極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に導電剤等、公知の添加剤を添加することができる。

【0020】負極3は、負極合物質と結着剤とを含有する負極合剤を、集電体上に塗布、乾燥することにより作製される。上記集電体には、例えば銅箔等の金属箔が用いられる。

【0021】リチウム一次電池又はリチウム一次電池を構成する場合、負極材料としては、リチウム、リチウム合金、又はリチウムをドーピ、脱ドーピできる材料を使用することができるほか、リチウムをドーピ、脱ドーピできる材料として、例えば、難燃化成素系材料やクラフト紙系材料等の炭素材料を使用することができる。具体的には、熱分解炭素類、コークス類、黒鉛類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物複合体、炭素織維、活性炭等の炭素材料を使用することができる。上記コークス類には、ビッチコークス、ニートルコークス、石油コークス等がある。また、上記有機高分子化合物複合体とは、フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したものを示す。

【0022】上述した炭素材料のほか、リチウムをドーピ、脱ドーピできる材料として、ボリニアセチレン、ボリビニール等の高分子や SnO_2 等の酸化物を使用することができる。また、リチウム合金として、リチウムアルミニウム合金等を使用することができる。

【0023】また、上記負極合剤の結着剤としては、通常リチウムイオン電池の負極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0024】非水溶媒は、電解質を非水溶媒に溶解して調製される。

【0025】電解質としては、通常、電池電解液に用いられている公知の電解質を使用することができる。具体的には、 $LiPF_6, LiBF_4, LiAsF_6, LiClO_4, LiCF_3SO_3, LiN(SO_2CF_3)_2, LiC_6(SO_2CF_3)_3, LiAlCl_4, LiSiF_6$ 等のリチウム塩を挙げることができる。その中でも特に $LiPF_6, LiBF_4$ が酸化安定性の点から好ましい。

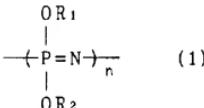
【0026】このような電解質は、非水溶媒中に 0.1 mol/l から 3.0 mol/l の濃度で溶解されていることが好ましい。さらに好ましくは、 0.5 mol/l から 2.0 mol/l である。

【0027】また、非水溶媒としては、従来より非水電解液に用いられている種々の非水溶媒を使用することができる。例えば、庚酸プロピレン、庚酸ジチル、庚酸ジメチル等の類似炭酸エチル等、フロビアン酸メチルや酢酸メチル等のカルボン酸エチル、 γ -ブチラクトン、スルホラン、2-メチルテトラヒドロフランやジメトキシエタン等のエーテル類等を使用することができる。これらの非水溶媒は単独で使用してもよく、複数種を混合して使用してもよい。その中でも特に、酸化安定性の点からは、炭酸エチルを用いることが好ましい。

【0028】そして、本発明の非水電解液電池1では、非水電解液が一般式(1)で表されるホスマッファゼン化合物を含有している。非水電解液に、一般式(1)で示されるホスマッファゼン化合物を含有させることで、非水電解液が難燃化されるとともに、電極表面に安定な被膜を生成し、被膜成長を抑えて非水電解液電池1のサイクル特性を向上することができる。

【0029】

【化5】



【0030】(式中、 R_1, R_2 は、水素原子以外の元素で置換又は非置換の直鎖又は分岐のアルキル基、又は、水素原子以外の元素で置換又は非置換の環状飽和アルキル基、又は、置換又は非置換のアルキレン基、アルキレンオキサイド基である。また、 n は 1 以上で 100 までの整数である。)

【0031】上記ホスマッファゼン化合物は、あまり分子量が大きくなると電解液の粘度が増加し、導電率が下がる

ので、一般式(1)において、R₁とR₂とは同一又は異なっていてもしく、-CH₂、-CH₂CH₂、-CH₂C₆H₅CH₃、-CH₂(CH₃)₂、シクロハキシルなどの炭素数n=1～10の醇から選択されるアルキル基であることが好ましい。また上記置換基又は側鎖基中の水素をフノ素、ホウ素などハロケン元素で置換することも可能である。

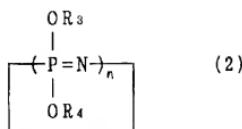
【0032】これらのホスマゼン化合物として具体的には、例えばボリビスプロピルオキシホスマゼン等が挙げられるがこれに限定されるものではない。また、これらのホスマゼン化合物は、1種類を単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

【0033】非水浴媒は、一般式(1)で表されるホスマゼン化合物を、0.5重量%～20重量%の割合で含有することが好ましい。ホスマゼン化合物が少なぎると、電極表面の被膜成長を抑えて、非水電解液電池1のサイクル特性を向上させる効果が十分ではない。また、ホスマゼン化合物が多くなると、非水電解液の粘度が増加し、導電率が低下してしまう。従って、ホスマゼン化合物の含有量を0.5重量%～20重量%とすることで、非水電解液の導電率を低下させることなく、非水電解液電池1のサイクル特性を向上させることができる。

【0034】また、ホスマゼン化合物として、一般式(2)で示されるようなシクロホスマゼン化合物を用いてもよい。

【0035】

【化6】



【0036】(式中、R₃、R₄は、水素原子以外の元素で置換又は非置換の直鎖又は分岐のアルキル基、又は、水素原子以外の元素で置換又は非置換した環状飽和アルキル基、又は、置換又は非置換のアルキレン基、アルキレンオキシド基である。また、nは3～10までの整数である。)

【0037】上記シクロホスマゼン化合物は、あまり分子量が大きくなると電解液の粘度が増加し、導電率が下がるので、一般式(2)において、R₃とR₄とは同一又は異なっていてもしく、-CH₃、-CH₂CH₃、-CH₂CH₂CH₃、-CH₂(CH₃)₂、シクロハキシルなどの炭素数n=1～10の醇から選択されるアルキル基であることが好ましい。また上記置換基又は側鎖基中の水素をフノ素、ホウ素などハロケン元素で置換することも可能である。

【0038】これらのホスマゼン化合物として具体的

には、例えはトリビス(4-ヒドロキシエチル)ホスマゼン等が挙げられるがこれに限定されるものではない。また、これらのホスマゼン化合物は、1種類を単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

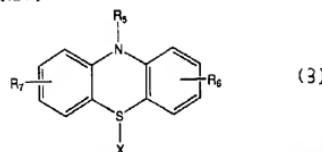
【0039】非水浴媒は、一般式(1)で表されるシクロホスマゼン化合物を、0.5重量%～20重量%の割合で含有することが好ましい。シクロホスマゼン化合物が多すぎると、非水電解液の粘度が増加し、導電率が低下してしまう。従って、シクロホスマゼン化合物の含有量を0.5重量%～20重量%とすることで、非水電解液電池1のサイクル特性を向上させることができる。

【0040】また、この非水電解液電池1では、非水電解液にラジカル重合禁止剤が含有されていてもよい。非水電解液に、ラジカル重合禁止剤を含有させることで、電極表面に安定な被膜を生成し、被膜成長を抑えることができる。電極表面の被膜成長を抑えることで、特に高温保存下におけるサイクル特性の悪化を抑制して良好なサイクル特性を得ることができる。

【0041】このようなラジカル重合禁止剤としては、電池内で発生したラジカルと容易に反応して安定したラジカルを生じるものとして、一般式(3)で表されるフェノチアジン化合物を用いることが好ましい。

【0042】

【化7】



【0043】(式中、R₅、R₆、R₇は、水素原子、置換又は非置換の直鎖又は分岐のアルキル基、水素原子以外の元素で置換又は非置換の環状飽和アルキル基、置換又は非置換アルキレン基である。また、Nは存在しないか又は1～2整数の酸素原子である。)

【0044】このようなフェノチアジン化合物として具体的には、R₅乃至R₇が水素原子であるフェノチアジン、R₅がメチル基であり、R₆及びR₇が水素原子である1-メチルフェノチアジン、R₆及びR₇が水素原子で、R₅がトリフルオロメチルである2-トリフルオロメチルフェノチアジン等が挙げられる。

【0045】上述したような水素施設の形態は係る非水電解液電池1には、非水電解液中にホスマゼン化合物を含有しているので、非水電解液の導電率が高くなるとともにサイクル特性が向上し、信頼性に優れたものとなる。主

た。この非水電解液電池1には非水電解液中にラジカル重合禁止剤を含有しているので、電極表面の被膜成長が抑えられ、良好なサイクル特性を有するものとなる。

【0046】そして、このような非水電解液電池1は、次のようにして製造される。

【0047】正極2は、正極活性物質と結着剤とを含有する正極合剤を、正極集電体となる例えはアルミニウム箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して正極活性物質層を形成することにより作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0048】負極3は、負極活性物質と結着剤とを含有する負極合剤を、負極集電体となる例えは銅箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して負極活性物質層を形成することにより作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0049】以上のようにして得られる正極2と、負極3とを、例えは微孔性ボリプロピレンフィルムからなるセパレーター4を介して密着させ、満巻型に多層回巻することにより巻層体が構成される。

【0050】次に、その内側にニッケルメッキを施した鉄製の電池缶5の底部に绝缘板6を挿入し、さらに巻層体を収納する。そして負極の集電をとるために、例えはニッケルからなる負極リード7の一端を負極3に圧着させ、他端を電池缶5に溶接する。これにより、電池缶5は負極3と導通をもつこととなり、非水電解液電池1の外部負極となる。また、正極2の集電をとるために、例えはアルミニウムからなる正極リード8の一端を正極2に取り付け、他端を電流遮断用薄板9を介して電池蓋10と電気的に接続する。この電流遮断用薄板9は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。これにより、電池蓋10は正極2と導通をもつこととなり、非水電解液電池1の外部正極となる。

【0051】次に、この電池缶5の中に非水電解液を注入する。この非水電解液は、電解質を非水溶媒に溶解させて調製される。ここで、この非水電解液には、ホスフアゼン化合物又はラジカル重合禁止剤が含有されている。

【0052】次に、アスファルトを塗布した绝缘封ロガスケット11を介して電池缶5をかしめることにより電池蓋10が固定されて円筒型の非水電解液電池1が作製される。

【0053】なお、この非水電解液電池1においては、図1に示すように、負極リード7及び正極リード8に接続するセンターハン12が設けられているとともに、電池内部の圧力が所定値よりも高くなったりときに内部の気体を抜くための安全弁装置13及び電池内部の温度上昇を防止するためのPTC素子14が設けられている。

【0054】なお、上述した実施の形態では、非水電解

液を用いた非水電解液電池1を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、導電性高分子化合物の単体あるいは混合物からなるマトリクスボリマーと耐溶浴媒とを含有するケル状電解質を用いたケル状電解質電池1に亘っても適用可能である。

【0055】上記マトリクスボリマーとしては、ポリエチレンオキサイドやその架橋体等のエーテル系高分子、ポリメタクリレートエステル系、アクリレート系、ポリヒニリデンフルオライドや、ヒニリデンフルオライドと、キサフルオロプロピレンとの共重合体等のフッ素系高分子等が挙げられる。これらのボリマは、1種類を単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いても構わない。その中でも、酸化還元安定性の観点から、ポリヒニリデンフルオライドや、ヒニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体等のフッ素系高分子を用いることが好ましい。

【0056】また、上述した実施の形態では、二次電池を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、一次電池についても適用可能である。また、本発明の電池は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

【0057】

【実施例】上述したような非水電解液電池を作製した。

【0058】(実施例1)まず、負極を以下のようにして作製した。

【0059】まず、出発原料に石油ビッチを用い、不活性ガス流中100.0°Cで焼成し、ガラス状炭素に近い性質の難黒鉛化炭素材料を得た。この難黒鉛化炭素材料についてX線回折測定を行ったところ、(002)面の面間隔は3.76オングストロームであり、また、真比重は1.58 g/cm³であった。

【0060】次に、得られた難黒鉛化炭素材料を粉碎し、平均粒径1.0 μmの炭素材料粉末とした。この炭素材料粉末を9.0重量部と、結着剤を1.0重量部とを混合して負極合剤を調製した。ここで、結着剤にはボリフッ化ヒニリデンを用いた。

【0061】最後に、負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。そして、このスラリーを負極集電体であるさき1.0 μmの帯状の鋼箔の両面に均一に塗布、乾燥して負極活性物質層を形成した後、ロールプレス機で圧縮成型し、負極を作製した。

【0062】次に、正極を次のように作製した。

【0063】まず、炭酸リチウムと炭酸コバルトとを0.5molと1molの比率で混合し、空気中900°Cで5時間焼成して正極活性物質となるLi₂CO₃を得た。

【0064】次に、得られたLi₂CO₃を9.1重量部と、導電剤を6重量部と、補着剤を1.0重量部とを混合

して正極台剤を調製した。ここで、導電剤には黒鉛を用い、接着剤にはニリテンフルオライトと、オサフルオロプロピレンとの共重合体を用いた。

【0065】最後に、正極台剤を、N-メチル-2-ビロリトンに分散させてスラリーとした。そして、このスラリーを正極集電体となる厚さ2.0μmのアルミニウム箔の片面に均一に塗布、乾燥して正極活性物質層を形成した後、ロールプレス機で圧縮成形することにより正極を作製した。

【0066】以上のようにして得られる正極と、負極とを、厚さ2.5μmの微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレーターを介して密着させ、満巻型に多数回巻回することにより巻層体を作製した。

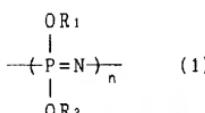
【0067】次に、その内側にニッケルメッキを施した鉄製の電池缶の底部に絶縁板を挿入し、さらに巻層体を収納した。そして負極の集電をとるために、ニッケル製の負極リードの一端を負極に圧着させ、他端を電池缶に溶接した。また、正極の集電をとるために、アルミニウム製の正極リードの一端を正極に取り付け、他端を電流遮断用薄板を介して電池蓋と電気的に接続した。この電流遮断用薄板は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。

【0068】そして、この電池缶の中に非水電解液を注入した。この非水電解液は、炭酸プロピレンを4.0重量%と、炭酸ジメチルを4.0重量%と、ホスファゼン化合物を2重量%と、ラジカル重合禁止剤を0.5重量%とを混合することにより調製した。

【0069】ここで、上記ホスファゼン化合物には、一般式(1)のR₁、R₂及びnが表1に示されるような置換基である化合物1を用いた。

【0070】

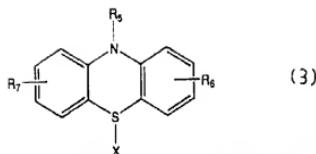
【化8】



【0071】また、上記ラジカル重合禁止剤には、窒素と硫黄とを含有する複素環化合物であるフェノチアジン化合物として、一般式(3)で示されるようなR₅乃至R₇及びXが表3に示されるような置換基である化合物1-1を用いた。

【0072】

【化9】



【0073】最後に、アスファルトを塗布した絶縁封11ガスケットを介して電池缶をかしめることにより電池蓋を固定して、直径約1.8mm、高さ約6.5mmの円筒型の非水電解液電池を作製した。

【0074】(実施例2) 非水電解液中に、ホスファゼン化合物として化合物2を2重量%と、ラジカル重合禁止剤として化合物1-1を0.5重量%とを添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0075】(実施例3) 非水電解液中に、ホスファゼン化合物として化合物3を2重量%と、ラジカル重合禁止剤として化合物1-2を0.5重量%とを添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0076】(実施例4) 非水電解液中に、ホスファゼン化合物として化合物4を2重量%と、ラジカル重合禁止剤として化合物1-3を0.5重量%とを添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

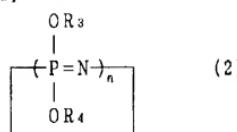
【0077】(実施例5) 非水電解液中に、ホスファゼン化合物として化合物5を2重量%と、ラジカル重合禁止剤として化合物1-4を0.5重量%とを添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0078】(実施例6) 非水電解液中に、ホスファゼン化合物として化合物6を2重量%と、ラジカル重合禁止剤として化合物1-5を0.5重量%とを添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0079】(実施例7) 非水電解液中に、シクロホスファゼン化合物として一般式(2)のR₃、R₄及びnが表2に示されるような置換基である化合物7を2重量%と、ラジカル重合禁止剤として化合物1-1を0.5重量%とを添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0080】

【化10】



【0081】(実施例8) 非水電解液中に、シクロホスファジン化合物として化合物8を2重量%、ランカル重合禁止剤として化合物12を0.5重量%を添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0082】(実施例9) 井水電解液中に、シクロホスファゼン化合物として化合物9を2重量%と、ラジカル重合禁止剤として化合物12を0.5重量%とを添加したこと以外は、実施例1と同様にして井水電解液電池を作製した。

【0083】(実施例10) 非水電解液中に、シクロホスファゼン化合物として化合物10を2重量%と、ラジカル重合禁止剤として化合物13を0.5重量%とを添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0084】(実施例11) 非水電解液中に、ラジカル重合禁止剤として化合物11を1重量%添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0085】**《実施例12》** 非水電解液中に、ラジカル重合禁止剤として化合物12を1重量%添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0086】(実施例13) 非水電解液中に、ラジカル重合禁止剤として化合物13を1重量%添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0087】(実施例14) 非水電解液中に、ラジカル重合禁止剤として化合物1-4を1重量%添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0088】(実施例15) 非水電解液中に、ラジカル重合禁止剤として化合物1-5を1重量%添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0089】(実施例16) 非水電解液中に、ホスファゼン化合物として化合物2を0.5重量%と、ラジカル重合禁止剤として化合物11を0.5重量%とを添加した以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0090】(実施例17) 非水電解液中に、ホスマッセン化合物として化合物2を0.5重量%と、シクロオクスマッセン化合物として化合物7を0.5重量%と、シカルボン酸ジナトリウムとして化合物11を0.5重量%とを添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液を調製した。

【0091】(実施例18) 非水還流液中に、ホウツクゼン化合物として化合物2を1重量%と、シクはホウツクゼン化合物として化合物7を0.5重量%と、ラジカル重合禁止剤として化合物11を0.5重量%とを添加して、

したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0092】(実施例19) 非水浴解液中に、ホスマゼン化合物として化合物2を1重量%と、シクロホスファゼン化合物として化合物7を0.5重量%と、ランカル重合禁止剤として化合物12を1重量%とを添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水浴解液電池を作製した。

【0093】(実施例20)非水電解液中に、ホスファゼン化合物として化合物2を1重量%と、シクロホスファゼン化合物として化合物7を1重量%と、ラジカル重合禁止剤として化合物12を1重量%とを添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製し

【0094】(実施例21) 非水電解液中に、ホスマゼン化合物として化合物2を1重量%と、シクロホスマゼン化合物として化合物9を1重量%と、ラシカル重合禁止剤として化合物14を0.5重量%とを添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0095】(実施例22) 非水電解液中に、ホスマゼン化合物として化合物3を1重量%と、シクロホスマゼン化合物として化合物10を1重量%と、ジカルボン重合禁止剤として化合物15を0.5重量%とを添加した以外は、実施例1と同様にして非水電解液池を作製した。

【0096】(実施例23) 非水電解液中に、ホスファゼン化合物として化合物4を1重量%と、シクロホスファゼン化合物として化合物7を1重量%と、ラジカル重合禁止剤として化合物11を0.5重量%とを添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作りた。

〔0097〕(実施例2-4)非水電解液中に、ホスファゼン化合物として化合物5を1重量%と、シクロホスファゼン化合物として化合物8を1重量%と、ラジカル重結合剤として化合物12を0.5重量%とを添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0098】(実施例2.5) 非水電解液中に、ホスマゼン化合物として化合物6を1重量%と、シクロホスマゼン化合物として化合物9を1重量%と、ヨウカルボン酸禁止剤として化合物1.3を0.5重量%とを添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

〔0099〕(比較例1) マニヒシルカーボネートの量を50重量%とし、ジメチルカーボネートの量を50重量%とし、ホスファゼン化合物又はジカルボン酸を添加しないこと以外は、実施例1と同様にして操作する。結果は表1のとおりである。

[0.1.0.0.1] (用範例2) 重系の多形化合物及びドミン

カル重合禁止剤を用いずに、酸化防止剤としてヒドロキノン化合物を5重量%を添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質電池を作製した。

【0101】ここで、上述した各実施例で用いられた、一般式(1)で表されるホスファゼン化合物(化合物1～化合物6)の置換基R₁、R₂及びnの具体的な例を表1に示す。

～化合物6)の置換基R₁、R₂及びnの具体的な例を表1に示す。

【0102】

【表1】

	R ₁	R ₂	n
化合物1	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	3～10
化合物2	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	3～10
化合物3	CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₂ CF ₂ CF ₃	3～10
化合物4	Phenyl	Phenyl	3～10
化合物5	(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃	CH ₂ CF ₂ CF ₃	3～10
化合物6	CH ₂ CH ₂ CF ₃	Phenyl	3～10

【0103】ここで、上述した各実施例で用いられた、一般式(2)で表されるシクロホスファゼン化合物(化合物7～化合物10)の置換基R₃、R₄及びnの具体的な例を表2に示す。

【0104】

【表2】

	R ₃	R ₄	n
化合物7	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	4
化合物8	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	3～5
化合物9	Phenyl	Phenyl	4
化合物10	CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	3～5

【0105】また、上述した各実施例で用いられた、一般式(3)で表されるラジカル重合禁止剤(化合物11～化合物15)の置換基R₅乃至R₇及びXの具体的な例を表3に示す。

【0106】

【表3】

	R ₅	R ₆	R ₇	X
化合物11	H	H	H	—
化合物12	CH ₃	H	H	—
化合物13	H	CF ₃	H	—
化合物14	H	CF ₃	CF ₃	—
化合物15	H	H	H	O ₂

【0107】そして、実施例1～実施例2.5で作製された電池の非水電解液に添加された化合物の種類と添加量とを表4にまとめて示す。

【0108】

【表4】

	化(1)	化(2)	化(3)	化合物添加量
実施例1	化合物1		化合物11	2/0.5
実施例2	化合物2		化合物11	2/0.5
実施例3	化合物3		化合物12	2/0.5
実施例4	化合物4		化合物13	2/0.5
実施例5	化合物5		化合物14	2/0.5
実施例6	化合物6		化合物15	2/0.5
実施例7		化合物7	化合物11	2/0.5
実施例8		化合物8	化合物12	2/0.5
実施例9		化合物9	化合物12	2/0.5
実施例10		化合物10	化合物13	2/0.5
実施例11			化合物11	1
実施例12			化合物12	1
実施例13			化合物13	1
実施例14			化合物14	1
実施例15			化合物15	1
実施例16	化合物2		化合物11	0.5/0.5
実施例17	化合物2	化合物7	化合物11	0.5/0.5/0.5
実施例18	化合物2	化合物7	化合物11	1/0.5/0.5
実施例19	化合物2	化合物7	化合物12	1/0.5/1
実施例20	化合物2	化合物7	化合物12	1/1/1
実施例21	化合物2	化合物9	化合物14	1/1/0.5
実施例22	化合物3	化合物10	化合物15	1/1/0.5
実施例23	化合物4	化合物7	化合物11	1/1/0.5
実施例24	化合物5	化合物8	化合物12	1/1/0.5
実施例25	化合物6	化合物9	化合物13	1/1/0.5

【0109】以上のようにして作製された各非水電解質電池について、初期放電容量、100サイクル後の放電容量維持率、負荷特性及び自己放電特性を評価した。
【0110】初期放電容量をみるために、23°Cの条件下で、各非水電解質電池に対して1Aの定電流放電電圧充電を上限4.2Vまで3時間行い、次に1000mAの定電流放電を終止電圧2.5Vまで行うことにより初期放電容量を決定した。

【0111】放電容量維持率をみるために、上述した充放電条件と同じ条件で充放電を100サイクル行い、初期放電容量に対する100サイクル目の放電容量の割合を求めた。

【0112】負荷特性をみるために、上述した充放電条件と同じ条件で充放電を1サイクル行い、同様な充電を行った後、2000mAの定電流放電を終止電圧2.5

Vまで行い、700mAの放電容量を100とした場合の2000mAの放電容量維持率を求めた。

【0113】また、自己放電特性をみるために、上述した充電条件と同じ条件で充電を行った後、60°Cの雰囲気中に放置し、10日後に取り出した。電池を取り出しから5時間後に、23°Cで700mAで放電を行った。そして、60°Cの雰囲気下に放置する前の放電容量に対する、保存後の放電容量維持率を求める、その差を自己放電率として求めた。

【0114】各非水電解質電池の初期容量、放電容量維持率、負荷特性及び自己放電特性の評価結果を表5に示す。

【0115】

【表5】

	初期容量 (mAh)	2000mA放電容量 維持率(%)	1サイクル後放電容量 維持率(%)	保存後自己放電率(%)
実施例1	1480	93.2	94.8	15.1
実施例2	1485	93.4	94.5	15.2
実施例3	1482	93.3	94.3	15.0
実施例4	1479	93.0	94.3	15.1
実施例5	1478	92.9	94.1	15.0
実施例6	1480	93.1	94.2	15.1
実施例7	1470	92.7	94.0	15.1
実施例8	1482	93.0	94.3	15.2
実施例9	1471	92.5	94.4	15.1
実施例10	1478	92.7	94.2	15.0
実施例11	1484	93.1	94.5	15.2
実施例12	1482	92.8	94.3	15.1
実施例13	1483	93.2	94.3	15.2
実施例14	1480	93.1	94.2	15.1
実施例15	1475	92.8	94.0	15.2
実施例16	1482	93.4	94.1	15.1
実施例17	1478	92.7	94.2	15.2
実施例18	1476	92.9	94.1	15.1
実施例19	1478	93.0	94.3	15.2
実施例20	1469	92.5	94.1	15.1
実施例21	1471	92.6	94.3	15.1
実施例22	1468	92.5	94.1	15.1
実施例23	1470	92.9	94.2	15.1
実施例24	1469	92.5	94.3	15.2
実施例25	1471	92.7	94.1	15.1
比較例1	1442	91.7	94.0	15.1
比較例2	1435	90.1	91.8	22.6

【0116】表5から明らかなように、電解液にホスフアゼン化合物又はラジカル重合禁止剤を含有する実施例1～実施例25の非水電解質電池は、比較例1及び比較例2の非水電解質電池と比較して初期放電容量が大きく、さらに、7000mAの放電容量に対する2000mAの放電容量維持率が高く、非常に優れた結果が得られた。また、サイクル特性や自己放電特性も問題ないレベルであった。

【0117】また、つぎに示す実施例26、実施例27及び比較例3では、非水電解液の溶媒として、炭酸エチレンと炭酸ジエチルとの混合溶媒を用いて非水電解質電池を作成した。

【0118】(実施例26) 非水電解液の溶媒として、炭酸エチレンと炭酸ジエチルとの等容量混合溶液に、ホスファゼン化合物として化合物2を0.5重量%と、シクロホスファゼン化合物として化合物7を0.5重量%と、ラジカル重合禁止剤として化合物11を1.0重量%を添加した混合溶媒を用いた。さらに、負極の構成材料として難燃鉛化材料の代わりにグラファイト(ジョンソン社製K S-75: (0.02)面の面間隔3.358 Å)を使用したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質電池を作成した。

【0119】(実施例27) 非水電解液の溶媒として、炭酸エチレンと炭酸ジエチルとの等容量混合溶液に、ホスファゼン化合物として化合物2を0.5重量%と、シクロホスファゼン化合物として化合物7を0.5重量%と、ラジカル重合禁止剤として化合物11を1.0重量%とを添加した混合溶媒を用いた。さらに、負極の構成材料として難燃鉛化材料の代わりにグラファイト(ジョンソン社製K S-75: (0.02)面の面間隔3.358 Å)を使用したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質電池を作成した。

【0120】(比較例3) ホスファゼン化合物及びラジカル重合禁止剤を用いずに、非水電解液の溶媒として、炭酸エチレンを50容量%と、炭酸ジエチルを50容量%とからなる混合溶媒を用い、さらに、負極の構成材料として難燃鉛化材料の代わりにグラファイト(ジョンソン社製K S-75: (0.02)面の面間隔3.358 Å)を使用したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質電池を作成した。

【0121】以上のようにして作成された各非水電解質電池について、初期放電容量、1000サイクル後の放電容量維持率、負荷特性及び自己放電特性を同様にして評

価した。それらの評価結果を表6に示す。

【0122】

	初期容量 (mAh)	200mA放電容量 維持率(%)	100mA放電容量 維持率(%)	保存後自己放 電率(%)
実施例2.6	1586	95.8	92.8	16.8
実施例2.7	1581	95.3	92.7	16.4
比較例3	1552	92.2	92.6	16.0

【0123】表6から明らかなように、負極材料にクラフトイトを用いた場合にも、電解液にホスファゼン化合物又はラジカル重合禁止剤を含有する実施例2.6及び実施例2.7の非水電解質電池は、比較例3の非水電解質電池と比較して初期放電容量が大きく、さらに、700mAの放電容量に対する200mAの放電容量維持率も高く、非常に優れた結果が得られた。また、サイクル特性や自己放電特性も良好なレベルであった。

【0124】また、つぎに示す実施例2.8及び比較例4では、非水電解液に代えてゲル状電解質を用いて電池を構成した。

【0125】(実施例2.8)まず、負極及び正極は実施例1と同様にして作製した。

【0126】次に、ゲル状電解質を形成した。ゲル状電解質を形成するには、まず、炭酸エチレンと炭酸プロピレンとの等容量混合溶液に、ホスファゼン化合物として化合物2を0.5重量%と、シクロホスファゼン化合物として化合物7を0.5重量%と、ラジカル重合禁止剤として化合物11を0.5重量%の割合で添加して混合溶液とした。そして、この混合溶液にLiPF₆を1モル/1の割合で溶解して可塑剤とした。

【0127】次に、この可塑剤を30重量部と、ポリビニリデンフルオライドを10重量部と、炭酸ジメチルを60重量部とを混合溶解させた溶液を、負極及び正極上に均一に塗布し、含浸させ、常温で8時間放置し、炭酸ジメチルを気化、除去してゲル状電解質電池を得た。

【0128】これらゲル状電解質を塗布した負極と正極とをゲル状電解質側を合わせ、圧着することで面積2.5cm²×4.0cm、厚さ0.3mmの平板型ゲル状電解質電池を作製した。なお、この平板型ゲル状電解質電池においては、上記負極、正極をラミネートフィルムからなる外装材に収容し、各電極からリードを外部に引き出す構成とした。

	初期容量 (mAh)	60mA放電容量 維持率(%)	100mA放電容量 維持率(%)	保存後自己放 電率(%)
実施例2.8	30.9	90.5	87.2	17.0
比較例4	30.0	85.5	85.1	16.4

【0129】実施例2.8と比較例4とを比較してわかるように、電解質に問ても限定ではなく、ゲル状電解質を用いた場合にも本発明の効果は得られる。

【0130】

【表6】

【0129】(比較例4)可塑剤にホスファゼン化合物及びラジカル重合禁止剤を混合しなかったこと以外は、実施例2.8と同様にしてゲル状電解質電池を作製した。

【0130】以上のようにして作製されたゲル状電解質電池について、初期放電容量、放電容量維持率、負荷特性及び自己放電特性を評価した。

【0131】初期放電容量をみるために、23°Cの条件下で、ゲル状電解質電池に対して15mAの定電流定電圧充電を上限4.2Vまで3時間行い、次に15mAの定電流放電を終止電圧2.5Vまで行うことにより初期放電容量を決定した。

【0132】放電容量維持率をみるために、上述した充放電条件と同じ条件で充放電を100サイクル行い、初期放電容量に対する100サイクル目の放電容量の割合を求めた。

【0133】負荷特性をみるために、上述した充放電条件と同じ条件で充放電を1サイクル行い、同様な充電を行った後、6.0mAの定電流放電を終止電圧2.5Vまで行い、15mAの放電容量を100とした場合の60mAの放電容量維持率を求めた。

【0134】また、自己放電特性をみるために、上述した充電条件と同じ条件で充電を行った後、6.0°Cの雰囲気中に放置し、10日後に取り出した。電池を取り出しながら5時間後に、23°Cで15mAで放電を行った。そして、6.0°Cの雰囲気下に放置する前の放電容量に対する、保存後の放電容量維持率を求め、その差を自己放電率として求めた。

【0135】各ゲル状電解質電池の初期容量、放電容量維持率、負荷特性及び自己放電特性の評価結果を表7に示す。

【0136】

【表7】

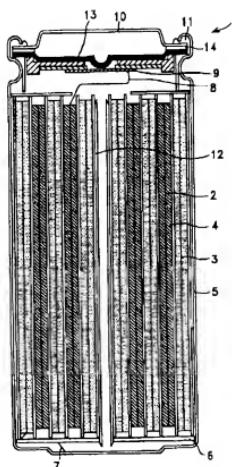
【発明の効果】本発明の非水電解質電池は、非水電解質がホスファゼン化合物又はラジカル重合禁止剤を含有しているので、サイクル特性に優れたものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解質電池の一構成例を示す断面図である
【符号の説明】

1 井水電解質電池、 2 正極、 3 負極、 4
セパレータ、 5 電池缶、 10 電池蓋、 11
12 13 14 6 7

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 濱川 健
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

Fターム(参考) SH029 AJ04 AJ05 AJ12 AJ15 AK02
AK03 AK05 AK07 AL02 AL06
AL07 AL08 AL12 AL16 AM00
AM03 AM04 AM05 AM07 DJ09
EJ12 HJ00 HJ02